

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**






CIRCUIT BOARD MATERIAL AND PROCESS OF MAKING

Patent number: WO8607100
Publication date: 1986-12-04
Inventor: MAHLER BRUCE P (US); RICE JAMES M (US)
Applicant: OHMEGA TECHNOLOGIES INC (US)
Classification:
- **international:** C25D3/56; H01C7/00
- **european:** C25D3/56B, H01C7/00E, H01C17/16, H05K1/16R
Application number: WO1986US01173 19860528
Priority number(s): US19850738835 19850529

Also published as:

 EP0224572 (A1)
 US4808967 (A1)
 GB2186888 (A)
 EP0224572 (A4)

Cited documents:

 US2643221
 US3077442
 US3743583
 US3808576
 US3857683
more >>

Abstract not available for WO8607100

Abstract of correspondent: **US4808967** \

A multilayered circuit board material is disclosed. The material includes an insulating material support layer, an electrical resistance material layer adhering to the support layer, and a conductive material layer adhering to the resistance material layer and in intimate contact with that layer. The electrical resistance material layer is formed from electroplated nickel-phosphorous containing up to about 30% by weight of phosphorous; however, no appreciable amounts of sulfur are present within at least the top about ten atomic layers of the electrical resistance material layer. As a result, the stability of the electrical resistance material layer is significantly increased. In addition, the electroplating bath does not contain chloride salts resulting in decreased pitting in the electrical resistance material layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

03180711-105

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

昭63-500133

⑬ 公表 昭和63年(1988)1月14日

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 7(2)

H 05 K 1/16
C 25 D 3/12
H 01 C 7/00
H 05 K 3/18

C-6736-5F
6686-4K
D-8525-5E
G-6736-5F

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 配線基板材料

⑯ 特 願 昭61-503230

⑰ 出 願 昭61(1986)5月28日

⑱ 翻訳文提出日 昭62(1987)1月28日

⑲ 国際出願 PCT/US86/01173

⑳ 国際公開番号 WO86/07100

㉑ 国際公開日 昭61(1986)12月4日

優先権主張 ㉒ 1985年5月29日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 738835

㉕ 発 明 者 ライス、ジェイムズ、エム

アメリカ合衆国、カリフォルニア州90403、サンタ・モニカ、イレ
グンス・ストリート1027、ユニット・イー

㉖ 発 明 者 マーラー、ブルース、ビー

アメリカ合衆国、カリフォルニア州91362、サウザンド・オーク
ス、マクレイ・ロード1936

㉗ 出 願 人 オメガ、テクノロジーズ、イン
コーポレーテッド

アメリカ合衆国、カリフォルニア州90230、カルヴァー・シティ、
エレンダ・ストリート4031

㉘ 代 理 人 弁理士 木村 高久

㉙ 指 定 国 AT, CH, DE, DE, FR(広域特許), GB, IT(広域特許), JP, NL, SE

浄書(内容に変更なし)

請求の範囲

1. 支持層と、
該支持層に被着せしめられる少なくとも一つの電気抵抗材料層と、
該電気抵抗材料層に被着せしめられる導電材料層と、
を含みかつ電気抵抗材料層が電子プレートニッケルリン成分を含み、
電気抵抗材料層の少なくとも表面の約10原子層がイオウを含有しないようにしたことを特徴とする多層構造のプリント配線基板材料。
2. 前記導電材料層が銅箔を含みかつ前記支持層が強化有機樹脂を含むことを特徴とする請求の範囲第(1)項記載のプリント配線材料。
3. 前記導電材料層は局所的に高い部分をもつ銅箔を含むものであることを特徴とする請求の範囲第(1)項記載のプリント配線基板材料。
4. 約30重量パーセント以下のリンを含む電子プレートニッケルリンを含み、少なくともその最上層の約10原子層がイオウを含有しないものであることを特徴とする多層配線基板の電気抵抗材料層の構造。
5. 約8ないし第30重量パーセントのリンが存在することを特徴とする請求の範囲第4項記載の電気抵抗材料層。
6. (a) 基板の洗浄工程と
(b) 実質的にイオウを含まずかつNiCO₃、

浄書(内容に変更なし)

- H₃PO₃ および H₃PO₄ を含む浴中で基板を電子
プレーティングする工程とを含むことを特徴とする基
板への電子プレーティング方法。
7. 前記浴は実質的には、塩化物を含有しないものであることを特徴とする請求の範囲第(6)項記載の方法。
 8. 前記浴は実質的には硫酸ニッケルを含有しないものであることを特徴とする請求の範囲第(6)項記載の方法。
 9. 前記浴は実質的には塩化ニッケルを含有しないものであることを特徴とする請求の範囲第(6)項記載の方法。
 10. PO₃ に対する Ni の濃度は 0.25/0.50 から 1.25/2.50 の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第(5)項記載の方法。
 11. 絶縁性の支持層と、約30重量%以下のリンを含む電気プレートリン酸ニッケルからなる電気抵抗材料層と、導電材料層とを有する多層配線プリント基板材料において、前記電気抵抗材料層が400倍の拡大図において実質的にピンホールもなく連続的であることを特徴とする多層配線プリント基板材料。
 12. 前記電気抵抗材料層の少なくとも最上層の約10原子層がイオウを含有しないようにしたことを特徴とする請求の範囲第11項記載の配線基板材料。
 13. 前記電気抵抗材料層が実質的にイオウを含有しないようにしたことを特徴とする請求の範囲第12項

特許(内容に変更なし)

記載の配線基板材料。

14. 前記電気抵抗材料層の最上層の約10原子層は2重量%以下のイオウを含有するものであることを特徴とする請求の範囲第11項記載の配線基板材料。

15. プリント配線基板材料の支持基板上にニッケル-リン抵抗層を電子プレーティングするのに用いられる電子プレート浴において、前記浴が実質的には炭酸ニッケル、リン酸および亜リン酸からなることを特徴とする電子プレート浴。

明 細 書
配線基板材料
背景技術

1. 発明の分野

本発明は、配線基板材料の製造方法、特に、電子プレート法による多層プリント配線基板材料に関する。

2. 従来技術

オメガ、テクノロジーズ、インコーポレーテッドに譲渡された発明である米国特許明細書第3808576号には、導電材料層と良好に接触する電気抵抗材料層の結合せしめられた絶縁支持層を含む多層プリント配線基板が開示されている。この発明に開示されている電気抵抗材料層は電子プレートニッケル層であり、この層は約30重量パーセント以下のリンを含んでいる。この中で開示されている電気抵抗材料層を形成する電子プレート浴は、ホウ酸をリン酸および亜リン酸の混合物で置換した標準のワット浴を変形したものである。このプレート浴は炭酸ニッケルおよび塩化ニッケルをも含有している。炭酸ニッケルは最も便利で最も低価格のニッケル塩として、塩化ニッケルは陽極侵食剤として作用することから長年にわたって伝統的なニッケル塩として、炭酸ニッケルおよび塩化ニッケルが使用されてきている。

上述した参照特許の中で開示されたプレート浴を使用することにより、有用な製品が作り出されるが、作

られたニッケル-リン電気抵抗材料層は、極めてポラス(多孔性)でかつ剥離強度が低い等のいくつかの問題をかかえている。さらには、電気抵抗材料層の他の電気的特性を高めることが望まれている。

発明の概要

本発明は、基板上の支持層と、電気抵抗材料層と該電気抵抗材料層に良好に接触する導電材料層とを含むプリント配線基板材料に関する。この電気抵抗材料層は、30重量パーセント以下のリンを含有する電子プレートニッケルを含むものであるが、電気抵抗材料層の最上層の原子層にはイオウは含有されていない。さらに、このプレート浴中には、硫酸塩および塩化物塩は用いられていない。その結果、本発明の配線基板材料は、剥離強度、抵抗値の経時的変化、抵抗の温度係数、ノイズ電流およびピンホール(ピッティング)の減少等の面で、従来技術に比べて、重要な改良および安定性を呈している。改良点は、実質的には硫酸および塩化物塩を含まないプレート浴を使用した電気抵抗材料層の電子蒸着に帰する。

図面の説明

第1図は測定曲線である、

第2図は従来技術の方法によって形成される電気抵抗層の表面の写真である。

第3図は、本発明の方法によって形成される電気抵抗層の表面の写真である。

第4図は、プレート浴のリン酸濃度に対する本発明の電気抵抗層のリンの重量パーセントを示す図である。

望ましい実施例の説明

以下に、この発明を実施するのに現在考えられている最も優れた方法について説明する。この説明は、本発明の一般的な原理を説明する目的でなされたものであり、何ら限定的意味に解釈されるべきものではない。本発明の範囲は、従属クレームを参照することにより、最もよく判定される。

本発明は、多層プリント配線基板材料およびその製造方法を示すものである。一般に、配線基板は、基板、電気抵抗材料層、導電材料層の3つの層を具備している。3層のものが代表的であるが、3層以上のものも、本発明の範囲内に含まれる。

本発明の中心は、配線基板材料、特に、電気抵抗材料層の特性の改良にある。電気抵抗材料層のプレート浴の構成部分を変化させることにより、電気抵抗材料層の安定性および多孔性において重要な改良が観察されることがわかった。

A. 電気抵抗材料層のプレート浴

本発明の電気抵抗材料層の改良の鍵はプレート浴内に硫酸塩、さらに望ましくは塩化物塩をも含まないことにある。例えば、リンの含有量が、30%以下であるようなニッケル-リン抵抗材料層は、本質的には以

下に例示する構成材料、すなわち炭酸ニッケル、リン酸および亜リン酸を含む浴、望ましくは以上のもののみを本質的に含む浴を用いて基板上に電子プレートされる。米国特許明細書第3808576号に開示されているプレート浴と異なり、本発明の浴は、炭酸ニッケルおよび、塩酸ニッケルを含有しない。このプレート浴内のリン酸および亜リン酸の含有量は電気抵抗材料層中のリンの含有量が0~30重量パーセントになるように調整せしめられるかむしろ0まで減少せしめられる。しかるに、より代表的な構成は、リンの含有量が8~30%である。第4図と以下の記述を参照されたい。以下に既述するように、プレート浴中に塩化物および炭酸塩を含有しないようにすることにより、配線基板材料の安定性が增大すると共に多孔性が低減されることになる。

B. 製造工程、

例えば銅箔等の導電材料基板上にニッケル-リン電気抵抗材料層をプレーティングした後、該電気抵抗材料層に、米国特許明細書第3808576号で述べたような酸化処理がなされる。次いで、この導電-抵抗材料は、絶縁基板に良好に接触するように抵抗材料の酸化ニッケル表面上で、この絶縁基板に覆合せしめられる。

覆合後の銅表面はフォトレジストを塗布された後、導体パターンおよび抵抗体パターンを含むネガ写真で

露光される。露光されたフォトレジストは、保護されている抵抗体-導体パターンを残して現像される。露呈せしめられた銅は、適当なエッチャントでエッチングされる。そして、このパネルは水洗され、さらに、露呈せしめられた抵抗層が除去されるまで、選択性のあるエッチャントに浸漬される。そして残留するフォトレジストが剥離せしめられ、さらに、このパネルには再びフォトレジストが塗布され、導体パターンを保護するように露光せしめられる。露光せしめられたフォトレジストは現像せしめられ、パネルは露呈している銅が除去されるまでクロム酸中でエッチングされる。パネルがリンスされ、残留するフォトレジストが剥離されると、リンスおよび乾燥がなされる。この時点で導体および抵抗要素（のパターン）は規定され、互いに電気的に接続されるようになっている。

C. 電気抵抗材料層のプレート浴の例

以下に示す例は、この発明を例証するためにのみ示されたもので、いかなる限定とも考えるべきではない。プレートセルは以下の例のすべてにおいて同一である。浴の温度を均一に維持するために循環ポンプによってゆるやかな動きが与えられている。陰極はマット面（つや消し面）上でプレーティングされ電子懸着された1オンスの銅箔であった。この箔のマット面側すなわちドラム側はゴムを被覆された背面固着物でマスクされている。陰極および図着物は、浴温度とほぼ同

一であった。陰極の大きさは11.5インチ×14.25インチであり、陽極は、プラチナ被覆されたニオブウムで、陽極対陰極の比は1.3:1であった。

例1. (基準浴は上述の米国特許明細書第3808576号および米国特許明細書第2643221号を参照して示されたのと同じ材料をもつ)

	g/l	H/L
NiSO ₄ . 6H ₂ O	150	0.57
NiCl ₂ . 6H ₂ O	45	0.19
NiCO ₃	15	0.125
H ₃ PO ₄	49	0.50
H ₃ PO ₃	41	0.50

温	度	75℃
電	流	50アンペア
時	間	30秒
R _S	オーム/口	25

例2. この例では、炭酸ニッケルおよび亜リン酸が亜リン酸ニッケルをニッケルを形成すべく反応せしめられる。



	g/l	H/L
NiCO ₃	106	1.0
H ₃ PO ₃	164	2.0

温	度	70℃
電	流	50アンペア
時	間	30秒
R _S	オーム/口	5

例3. この例では、0.25M/Lのリン酸が、例2の浴に添加される。

	g/l	H/L
NiCO ₃	106	1.0
H ₃ PO ₃	164	2.0
H ₃ PO ₄	25	0.25

温	度	70℃
電	流	50アンペア
時	間	30秒
R _S	オーム/口	15

例4. この例では、リン酸が0.5M/Lまで増加せしめられている。

	g/l	H/l
NiCO ₃	106	1.0
H ₃ PO ₃	164	2.0
H ₃ PO ₄	50	0.5

温	度	70℃
電	流	50アンペア
時	間	30秒
R _S	オーム/口	50

例5. この例では、浴の温度は例1の浴の温度まで増大せしめられている。この浴および例2～例4の浴もまた、完全でないとしても本質的には、塩化物や塩化物が含まれないと考えるべきである。すなわち、存在する唯一の塩化物や塩化物は、他の成分あるいは水中の不純物のみである。

	g/l
NiCO ₃	106
H ₃ PO ₃	164
H ₃ PO ₄	50

温	度	75℃
電	流	50アンペア
時	間	30秒

空孔（ポイド）やピンホールのあることを説明している。

第2図を本発明の例5による抵抗材料層の表面の400倍の拡大写真である第3図と比較すれば、ピンホールが全くないことがわかる。

事実、電気抵抗材料層は第2図に示されているピンホールのある表面とは反対に滑らかで、連続した表面を呈している。このようにピンホールのないことは、プレート浴中に塩化物イオンのないことによるものと考えられる。したがって、本発明は、塩化物イオンに加えてピンホールを形成するような問題のある材料を含まないプレート浴を考えているものと理解すべきである。

第2に、表1および2を参照すれば（X線散乱エネルギー）EDXによるバルク解析では、例1ないし例5で形成された電気抵抗材料層が基本的には（3価の）リンの含有量が（夫々13%および14%）と同等であることが示されているが、XPS（X線光電子スペクトル）による抵抗材料層の解析では、例1で形成された抵抗材料層において、イオウが2.7原子%含有されており、そして、例5で形成された抵抗材料層中にはイオウが全く含有されていないことが明らかになっている。イオウはニッケル中で有害であり、もろくなる原因となるものと信じられているからこれが、本発明の抵抗材料層における剥離強度の増大の理

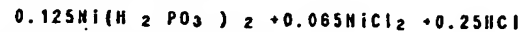
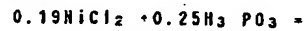
R_S オーム/口

25

D. 意外性

材質およびその結果であるニッケル-リン電気抵抗材料層の物理的および電気的性質の顕著な改良点を説明する意外な現象がいくつか発見された。

まず、例5の浴のpHは例1の浴のpHよりも約1pH単位程度高い。これはリン酸および亜リン酸のpHと一致する。例1のpHは亜リン酸ニッケルの配位子の形成によって、フリーな塩水系酸が形成されているものと考えられる。例えば、例に1/8モルの炭酸ニッケルが1/2モルの亜リン酸と反応したとすると、1/4モルの未反応の亜リン酸が残る。第1図参照。したがって明らかに塩化ニッケルはフリーな亜リン酸と反応する。



0.25モルのHClのpHの計算値は

$$\log \frac{1}{2.5 \times 10^{-10}} = \log \frac{10}{2.5}$$

2.5のlogは0.395または0.4であり

pHは1.0 - 0.4 = 0.6である。このことは、基準浴（例1）のpHが異常に低いことを説明しており、また基準浴による電気抵抗材料層の表面の写真（400倍の拡大写真）および、第2図に示されているように、

由であるかもしれない。このように、本発明では少なくとも電気抵抗材料層の最上層、例えば約10原子層では、イオウを含有せず、電気抵抗材料層中に2重量%以下望ましくは全く含まないというのも本発明の範囲に入る。

表1

EDX解析

例1の基準浴	例5の浴
Ni 86.1%	87.1%
P 13.9	12.9

表2

XPS解析

例1の基準浴	例5の浴
S 2.72	0

例5の浴は、0.25Ni/0.50PO₃から1.25Ni/2.50PO₃の範囲で処理されている。電気抵抗材料層のリン含有量は、プレート浴中のリン酸濃度の関数となっているものと思われる。第4図参照（リン酸を含まない）例2の浴中では、電気抵抗材料層のリンの含有量は無視できる。しかしながら例3の浴では、リンの含有量は約8.5%であった。プレATING後の浴中には、0.2M/Lのリン水系化合物が存在していることが見いだされた。

このことから、オルソ亜リン酸塩がオルソリン酸塩と次亜リン酸塩になる初期の不均化が起こり、浴中

表 3.

	例 1 の 基 準 浴	例 5 の 浴
剥 離 強 度 lbs./inch	6	9
70℃ 15w/㎡ 負荷で 1000時間後の抵抗 変化	3%	0.2%
-65℃ から 125℃ における抵抗の温 度係数	-50ppm/℃	-10ppm/℃
ノイズ電流、マイ クロボルト/ボルト	0.5	< 0.02
抵抗値、10" × 12" のシートにおけ るオーム/ロ	25.0 ± 1.0	25.0 ± 0.25

そして、前述したように第2図および第3図に示されている顕微鏡写真(400倍、透過光1/2秒露

でいろいろな酸化状態の混合物の平衡をもたらしたものである。

この浴はそれ自身でも、最新の重要で意外な改良が示されているが、電気抵抗材料層の物理的特性および電気的特性には以外で驚くべき結果が見えられた。特に以下の性質(表3)は、例1の基準浴と本発明による例5の浴で形成された配線基板から導かれたものである。ここでこの配線基板の導電層および絶縁層は同一であるものとする。改良された特性はニッケル-リン電気抵抗材料層の膜質の改良の結果である。

浄容(内容に変更なし)

光、4amps)には、本発明のプレート浴によって多孔性が劇的に改良されていることが鮮明に示されている。基準浴で形成された抵抗材料層は比較的よりポーラス(多孔的)であり、本発明の抵抗材料層はこの倍率では滑らかで連続的である。

絶縁支持層は、強化有機樹脂プラスチックあるいは、米国特許明細書第3808576号中で述べられているもののいずれかであってもよい。更に局所的に高い部分をもつ導電基板が用いられる場合には、より顕著な剥離強度の改良が観察される。例えば、局所的に高い銅箔の導電層は、剥離強度が約12である。本発明は上述の特別の例に限定されるものではなく、調整や変形を行なったものと本発明の範囲内に入るということをこの技術内で理解すべきである。特に、本発明は、約30重量%以下のリンを含む遷移金属-リン電気抵抗材料層をイオウや塩化物を含まず、比較的ポーラスでない抵抗材料層を、含む。

一般に、浴は、炭酸ニッケルあるいはそれと等価なもの、リン酸および亜リン酸を、電気抵抗材料層中のリンの量を変化させる、調整可能なリン酸および亜リン酸の量だけ含有せしめるようにしてもよい。

Fig. 1

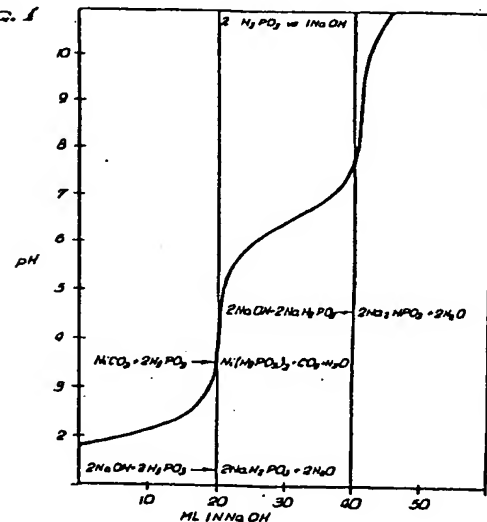
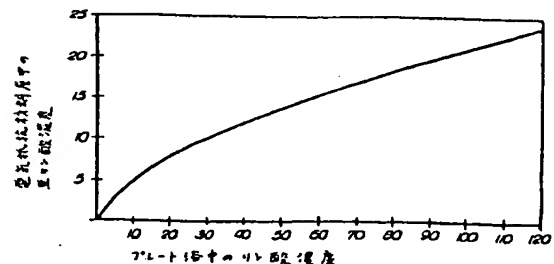


Fig. 4



昭和62年10月 7日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

国際出願番号PCT/US86/01173

2. 発明の名称

配線基板材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

オメガ、テクノロジイズ、インコーポレーテッド

4. 代理人 (〒104) 東京都中央区銀座2丁目11番2号

銀座大作ビル6階 電話 03-545-3508 (代表)

7105 弁理士 木村 高久



5. 補正命令の日付

昭和62年9月3日

(発送日 昭和62年9月8日)

6. 補正の対象

明細書の翻訳文の淨面(内容に変更なし)及び代理権を

証明する書面

7. 補正の内容

明細書の翻訳文14ページから17ページの淨面(内容に変更なし)及び代理権を証明する書面を別紙の通り補正する。

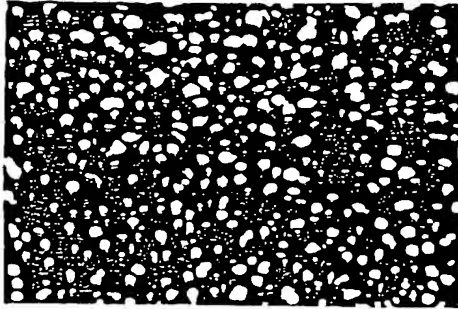
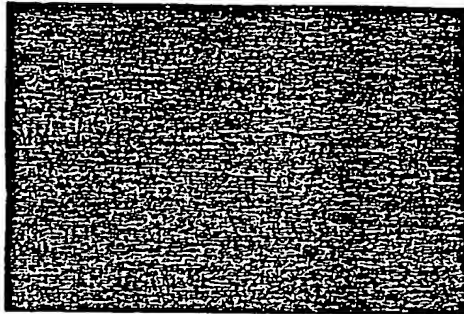
Fig. 2
PRIOR ART

Fig. 3



国際調査報告

International Application No. PCT/US86/01173

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. C25D 1/56; H01K 7/80		
U.S. Cl. 204/44.7; 252/513, 518; 338/309		
2. FIELDS SEARCHED		
Classification System		
Classification Symbols		
U.S.	174/68.5, 204/32.1, 44.7, 252/513, 518; 338/309, 309, 327, 328/301	
3. DOCUMENTS SEARCHED OTHER THAN BIBLIOGRAPHIC DOCUMENTATION		
In the field that such documents are indicated in the Fields Searched		
4. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Reference to Class No.
X	US, A, 2,643,221 (Brenner et al) 23 June 1953, Figure 9, footnote "a".	4-10, 15
X	US, A, 3,077,442 (Korotkiy) 12 February 1963, Column 1, lines 44-48.	4-5
A	US, A, 3,743,583 (Castonguay) 03 July 1973.	1-15
A	US, A, 3,808,576 (Castonguay et al) 30 April 1974.	1-15
A	US, A, 3,857,683 (Castonguay et al) 31 December 1974.	1-15
X, P	US, A, 4,554,219 (Gamblin) 19 November 1985, Example 2.	4-10, 15
5. SUMMARY OF RELEVANT DOCUMENTS		
<p>"X" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the conditions set out in paragraph 1 of the Rules implementing the Convention.</p> <p>"A" document published on or after the international filing date.</p> <p>"P" document which may show doubts on priority claimed or which is cited in connection with the examination of an invention or other special reasons (by specification).</p> <p>"Y" document published in an official gazette, publication or other source.</p> <p>"W" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.</p> <p>"T" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the conditions set out in paragraph 1 of the Rules implementing the Convention.</p> <p>"F" document of particular relevance to the defined invention, because of particular interest or because it contains an abstract.</p> <p>"G" document of particular relevance to the defined invention, because it contains an abstract or because it contains the summary, which constitutes a summary of the invention as claimed in the art.</p> <p>"S" document published in the same technical field.</p>		
6. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Making of the International Search Report	
13 August 1986	20 AUG 1986	
International Searching Authority	Reporting of Administrative Officer to	
ISA/US	William Leader	

Form PCT/ISA/210 (Second sheet) May 1984